

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—141545

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 38/22

識別記号

庁内整理番号  
6339—4K

⑭ 公開 昭和55年(1980)11月5日

C 22 C 38/44

CBW  
CBW

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 高耐食性フェライトステンレス鋼

横浜市磯子区洋光台 3—5—29

⑯ 特 願 昭54—48543

⑰ 発 明 者 大木伸栄

相模原市共和 3—2—25

⑱ 出 願 昭54(1979)4月21日

⑰ 発 明 者 渡辺俊雄

町田市金森1308—50

特許法第30条第1項適用 昭和54年3月5日

日本鉄鋼協会第97回講演大会において発表

⑰ 発 明 者 田中靖二

相模原市鹿沼台 2—14—7

⑲ 発 明 者 財前孝

東京都杉並区西荻北 4—37—12

⑱ 出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6

⑲ 発 明 者 山崎恒友

藤沢市片瀬山 3—1—5

番 3 号

⑲ 発 明 者 稲垣博巳

⑲ 代 理 人 弁理士 大関和夫

明 細 書

1. 発明の名称

高耐食性フェライトステンレス鋼

2. 特許請求の範囲

(1) C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%、残部は製鋼上不可避の不純物および鉄からなる鋼で、(a)  $Cr_2O_3$  を主たる組成とする厚さが  $25\text{ }\mu\text{m}$  以上の表面皮膜、あるいは (b)  $MnCr_2O_4$  または、 $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  を主たる組成とする厚さ  $500\text{ }\mu\text{m}$  以上の表面皮膜の (a)、(b) いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

(2) C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%にさらに Cu 1.0%以下および Ni 1.5%以下の一方向または両方を含み、且 Cu と Ni が共存する場合には、それぞれの量が第3図に示すダブル・ハッチングの領域 A B C D の範囲内にあり、残部は製鋼上不可避の不純物お

(1)

よび鉄からなる鋼で、(a)  $Cr_2O_3$  を主たる組成とする厚さが  $25\text{ }\mu\text{m}$  以上の表面皮膜、あるいは (b)  $MnCr_2O_4$  または  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  を主たる組成とする厚さ  $500\text{ }\mu\text{m}$  以上の表面皮膜の (a)、(b) いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高耐食性フェライトステンレス鋼に関し、特に耐腐蝕性にすぐれた表面皮膜を有するステンレス鋼に係るものである。

近年、家庭用電気機器、厨房器具、建築用材、自動車部品などにフェライトステンレス鋼の需要が高まりつつある。これらに要求される材料特性は、これまで主として使用されてきた SUS304 に代替しうる特性に近いものであり、特に耐食性、とりわけ  $SO_2$  ガス耐食性 (耐硫酸性) に対する要求が強く、また、価格的にも廉い必要があった。

従来、フェライトステンレス鋼のうち、もつともよく知られている材料は 430 系のステンレス鋼で、とりわけ同系統で耐食性のよい材料は SUS434

(2)

である。しかしながら、SUS434といえども、同一成分でありながら耐食性に劣るという結果が屢々みられ、必ずしもSUS434で期待する目標を達しうるとは言いがたく、その対応に種々の検討が加えられていることはよく知られているところである。

本発明者らは、上記事情に鑑み、フェライトステンレス鋼の耐食性におよぼす表面皮膜の影響に着目し、それらの相互の関係および表面皮膜の組成・構造におよぼす合金元素（材料の主要合金元素）の効果を明らかにするため、一連の実験をおこなった。

その結果、種々の腐食環境においてすぐれた耐食性を示す表面皮膜には、特定の組成・構造を有するものがあり、それを生成せしめるためには、材料の組成がそれに相応するものでなければならぬとの知見を得た。

通常、クロム鋼の酸化皮膜は加熱雰囲気中の酸素ポテンシャルに応じて、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  が生成されるといわれているが、本発明者らの実験結果では、 $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  雰囲気のような低酸素ポテンシャルの雰囲気では、酸化皮膜の主たる組成は、それぞれ、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  およ

(3)

または  $\text{Mn}(\text{Cr}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_4$ 、などに表示される化合物を形成する。

そして、これらの物質はオージェ電子分光法またはX線回折による格子常数の精密測定で容易に同定することができる。しかし、化学的性質などは、化合物の母体とほとんどかわらないので、ここでは便宜上  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、または  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  と表示することとする。

フェライトステンレス鋼の耐食性は鋼の化学組成およびそれによってきまる表面皮膜の組成に依存するが、皮膜の組成は皮膜の生成条件すなわち酸化条件によって大きく支配される。もっともすぐれた耐食性を示す表面皮膜は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  で、次いで  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、および  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  である。したがって  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  単独の皮膜を生成せしめることが耐食性向上にもっとも大きい効果がある。

しかしながら、理由は不明であるが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  単独の皮膜は素地に対して密着性が悪く、腐食環境に曝すと往々にして剝離して、耐食性向上効果を失うことがある。これに対して、皮膜／素地界面

(5)

特開昭55-141545(2)

び  $\text{MnSiO}_3$  であることが判明した。しかも、この酸化皮膜を詳細に検討すると、皮膜は上記の化合物の一つからなることは稀で、このほか  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  などを含むこともある。また鋼がTi、Nb、Zrなどの安定化元素や、稀土類元素を含む場合は、これらの元素の酸化物を含有する。しかしながら、前記化合物の内、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  または  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を主たる組成とする表面皮膜については、夫々90%以上が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  および  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  からなるものであり、さらに  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  が主たる組成をなす表面皮膜についても、その90%以上が  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  からなるものであるため、これらの皮膜を単に夫々  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、あるいは  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  から成る、と表現しても一向に差し支えないものである。また、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  といえども、これらの化合物が安定に生成される酸素ポテンシャルの雰囲気でも、これらよりも高次の酸化物が生成される酸素ポテンシャルに近い場合は、 $\text{Cr}^{3+}$  に、 $\text{Fe}^{3+}$  または他の3価の陽イオンが置換することがあり、 $(\text{Cr}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_3$

(4)

付近に、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  および、または  $\text{MnSiO}_3$ 、あるいは  $\text{SiO}_2$  が介在すると密着性が一段と向上し、すぐれた耐食性を発揮するに至る。それゆえ、もっとも望ましい表面皮膜の組成・構造は、主成分が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  で、これに  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnSiO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の一方または双方を含むものである。次いで、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  および  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  に  $\text{MnSiO}_3$  を共存するものを主たる組成とする皮膜である。

$\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{MnSiO}_3$  の生成は鋼の主要成分元素であるCr、Mn、およびSiに基くものであり、その生成条件は雰囲気中の酸素ポテンシャル、および温度にあることは論をまたない。第1図は光輝焼鈍した合金1（第1表）の酸化皮膜の組成と雰囲気中の酸素ポテンシャル  $P_{\text{O}_2}$  との関係を示すものである。Mn、Siなどを含まない純鉄合金5（17Cr-1Mo-Fe合金、第1表）においては、実験A BとC Dとの間の領域で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を生成し、C DとE Fの間では、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  を生成するのに対し、Mn、Siを含む合金1（SUS430相当）では点線A' B'と実験E Fとの間で、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を生成し、900

(6)

て以下の温度領域では、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ に加えて、皮膜／素地界面に近く $\text{MnSiO}_3$ をも生成することが、オージェ電子分光法で確かめられた。なお、厳密には、これらの化合物のほかに、 $\text{SiO}_2$ が含有されており、その存在形態は皮膜全体に分散するものと、皮膜／素地界面に存在する場合とがある。

第2図に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ または $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ の皮膜の厚さが耐食性におよぼす影響を示したが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜は25Åの厚さでも耐食性を向上せしめるが、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ または $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ は500Åをこえて厚さが増加すると、耐食性が増大し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ のいずれも素材に比較し、すぐれた耐食性を示すことが明らかである。さらに、Cu、Niを添加した材料は、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ または $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ の皮膜の生成を助長し、耐食性を一段と向上せしめる。また、表面皮膜が不完全な場合、欠陥部が硫酸水溶液にさらされるとCuが溶出して陰極反応により欠陥部に選択的に析出して陽極反応を阻止するため表面皮膜の欠陥を補う作用を有

(7)

いてのみ生成され、材料の化学組成も重要な因子であることが知られる。

すなわち、本発明は、以上の知見にもとづいてなされたものであって、その要旨とするところは、C 0.12%以下、N 0.013%以下、Si 1.0%以下、Mn 1.0%以下、S 0.010%以下、Cr 16~19%、Mo 0.75~1.25%を基本組成としたまたはこれにさらにCu 1.0%以下およびNi 1.5%以下の一方または双方を含み、且CuとNiが共存する場合は、それぞれの量が第3図に示すダブル・ハッチの領域A B C' Dの範囲内にあるように含有させ、残部は製鋼上不可欠の不純物および鉄からなる鋼で、(a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主たる組成とする厚さ25Å以上の表面皮膜あるいは(b)  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ または $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ を主たる組成とする厚さ500Å以上の表面皮膜(a)、(b)いずれかを有することを特徴とする高耐食性フェライトステンレス鋼にある。

以下、本発明鋼の基本成分を構成する各元素の成分範囲を前記のように限定した理由を説明する。

C：炭素は強素とともに浸入型固溶体を形成し、

(9)

する。そのほか $\text{Cu}^{++}$ の還元反応が陰極反応に加わるため鋼の自然電極電位を貴方向へ移行させる作用もある。特に、Niと共存すると耐食性を向上せしめる有効Cu量を少なくすることができ、その相互の関係は第3図に示すとおりである。図の△領域(A B曲線の左側)は通常のSUS 434と同等の腐食度、○領域(A B D C域)はSUS 434よりすぐれ、◎領域(D C曲線の右側)は著しくすぐれた成分領域を示す。

図中1点鎖線は通常のフェライトステンレス鋼に許されるNi含有量の上限を、E F線はCuによる熱間加工ワレ感受性を示す限界を表わす。したがって、A B C' D領域が通常のフェライトステンレス鋼として許されるNi量で、しかも熱間加工が容易で、なおかつ耐食性のいちぢるしくすぐれた成分系といえることができる。

以上のとおり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ または $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ を表面皮膜に有するフェライトステンレス鋼は、硫酸腐食環境においてすぐれた耐食性を示し、これらの皮膜は一定の生成条件にお

(8)

引張強さを増大し、伸びを低下せしめる。通常は、0.05%含有するが、JIS規格の上限値0.12%を添加しても本発明鋼の組成範囲であれば、耐食性におよぼす影響はほとんどない。したがって、炭素の含有量の上限を0.12%とする。

N：炭素と同じ固溶強化作用を有するうえ、Alが存在するとAlNを形成し表面性状を劣化するため0.013%以下とする。

Si、Mn：本来、両元素は溶鋼の脱酸剤として使用されるものであるが、本発明者らの知見によれば、耐食性にすぐれた表面皮膜の一つは $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ または $\text{MnSiO}_3$ を含む $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ であり、これらの生成はSi、Mnに起因する。それゆえ、より安定した耐食性のある皮膜を生成せしめるために、Si、Mnを加え、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnSiO}_3$ または $\text{SiO}_2$ を生成せしめ皮膜の密着性を向上せしめる方が有利なことがある。しかし、Si、Mnがあまり高いと素地を硬化するので、1.0%を上限とした。

S：イオウは、Mn、Caなどと結合して、水溶性の $\text{MnS}$ 、 $\text{CaS}$ を生成する。これらは塩化物水溶

(10)

液にふれると溶出し、食孔を形成する。これは耐食性を劣化するので、含有量は低くする必要がある。それゆえ、その上限を0.010 重量%とする。

Cr: クロムは耐食性を維持する基本的元素であり、最低16 重量%は必要である。周知のとおり耐食性はCr 量の増加とともに増大するが、あまり多量であると、熱間加工性を阻害するので、上限を19 重量%とする。

Mo: モリブデンは不動態化電流密度を小さくし、不動態皮膜を安定化して耐食性を向上する。特に、塩化物水溶液中において、孔食電位を貴にし、耐孔食性を改善するもつとも効果的な元素である。その添加量が0.75 重量%以下では効果は少なく、1.25 重量%をこえて多量に添加しても相加効果は少ないので、その範囲を0.75~1.25 重量%とする。

Cu: 銅は非酸化性酸水溶液中において、腐食電位を貴にするので、Mo とともに耐食・耐錆性を改善する重要な元素である。本発明者らの研究によれば、Cu は後述のNi と共存すると、銅の耐食性を著しく向上せしめる。その有効添加量は第3 図に

(11)

$Cr_2O_3$ 、 $MnCr_2O_4$  および  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  などを主成分とする酸化皮膜を生成する。そして、皮膜の厚さは、一定の温度において、時間の平方根に比例して増大する。第4 図は、露点-25℃の $H_2$  中で、第1 表の合金1、合金3 および合金4 を800℃で加熱したときの皮膜の成長を示す。皮膜は主成分がほとんど $MnCr_2O_4$  であるが、Cu およびCu+Ni を添加した鋼は皮膜の成長が促進されている。

これらの皮膜は第2 図に示したように、 $Cr_2O_3$  皮膜のときは、もつとも耐食性にすぐれ、25 $\mu$ m でも皮膜のない鋼に比較して、腐食度は半分以下になる。 $MnCr_2O_4$  または  $MnSiO_3$  を含む  $MnCr_2O_4$  を主成分とする皮膜は、腐食度を半減せしめるに必要な膜は500 $\mu$ m である。それ以上厚ければ、腐食度は益々低減する。

以下、本発明の効果を実施例により、さらに具体的に示す。

#### 実施例1

第1 表に示す成分の試料を真空溶解炉(120kg)

(13)

特開昭55-141545(4)

示すとおりであるが、耐硫酸腐食性を向上せしめる量はNi が添加されない場合、第3 図に示す通り0.2 重量%以上であり、Ni が添加されると、Cu の必要量は減少する。Cu 量は0.5 重量%をこえると耐食性は著しく向上するが、フェライトまたはオーステナイトに固溶し、基地を強化するものの1.0 重量%を超えると熱間加工性を損うので1.0 重量%を上限とする。

Ni: 電気化学的にFe、Cr よりも貴で、活性域における腐食を抑制するため、耐食性を著しく向上する。また、中性塩化物水溶液や非酸化性酸に対する耐食性も向上し、不動態皮膜を強化する機能を有している。このため、Ni を積極的に添加しているが、第3 図から明らかなように、非酸化性酸雰囲気においてはCu より耐食性向上効果は小さい。また、価格も高いためNi 単独で使用するよりもCu と併用して添加するので、Ni の上限を1.5 重量%とする。

以上のように成分を限定したフェライトステンレス鋼は、前に記したように高温の弱酸化性雰囲気中に曝されると、その酸素ポテンシャルに応じて

(12)

で溶製し、得られた鋼塊を皮剥ぎしたのち、1200℃で、熱間鍛造し、25mm厚のスラブを作製した。熱延は1150℃でおこなひ、4mmに仕上げ、870℃で粗焼鈍し、酸洗して冷間圧延に供した。冷間圧延は一回圧延とし、仕上り板厚は0.8mm、仕上焼鈍は露点を-40°、-30°、-25°、および-10℃に調節した $H_2O-H_2$  雰囲気中において800~900℃で10~130分間(時には300分)おこなった。

(14)

第 1 表

	化 学 組 成 ( % )									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	N
合金 1*	0.053	0.45	0.45	0.028	0.007	165	0.98	—	—	0.0105
合金 2	0.017	0.15	0.20	0.020	0.004	189	0.97	—	—	0.0110
合金 3	0.060	0.48	0.56	0.018	0.006	1637	1.00	0.24	—	0.0009
合金 4	0.070	0.43	0.54	0.022	0.007	1635	1.06	0.39	0.45	0.011
合金 5**	0.007	0.016	0.006	0.002	0.006	1738	1.01	—	—	0.0035

注\* : SUS 430

\*\* : 17Cr-1Mo-Fe 合金

(15)

特開昭55-141545(5)

表面皮膜の組成および構造の解析は電子回折およびマイクロオージェ電子分光法でおこない、耐食性試験は DIN 50018 による  $\text{SO}_2$  ガス腐食試験および 1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液 (50℃) の浸漬試験である。

第 2 表に、合金 1, 2 および 5 (17Cr-1Mo-Fe 合金) の表面皮膜の組成構造と光輝焼鈍条件との関係を示す。-30℃以上の露点の雰囲気中で生成された合金 1 の表面皮膜の主成分は  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  であり、これに少量の  $\text{SiO}_2$  が混在する。露点の高い (-10℃) 雰囲気では、 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 、および  $\text{SiO}_2$  のほかに、 $\text{Mn}(\text{Fe} \cdot \text{Cr})_2\text{O}_4$  が検知された。これに対し、合金 5 は -25 ~ -30℃ 雰囲気中で  $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$ 、-10℃ では  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  を生成している。-40℃ のような露点が極めて低い雰囲気では、酸化皮膜は生成されず、 $\text{O}_2$  の吸着した物理吸着層または Cr-Si-O 系の擬似化合物を形成したにすぎない。それぞれの表面皮膜の厚さは、第 2 表の「皮膜厚さ」の欄に示したとおりである。

(16)

第 2 表

	900℃×10分				化合物
	-10°	-25°	-30°	-40°	
合金 1	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{Mn}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{Cr-Si-O}$ 系 化合物	
合金 2	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{Mn}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{SiO}_2$	$\text{Cr-Si-O}$ 系 化合物	
合金 5	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$	$(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$	$\text{O}_2$ 吸着層	
皮膜厚さ	1480Å	1585Å	275Å	—	
皮膜厚さ	1200Å	550Å	250Å	—	
皮膜厚さ	590Å	290Å	150Å	—	

注\* : 数値は皮膜の全厚を示す。  
\*\* : 主組成を示す

(17)

第 3 表は第 2 表に示した表面皮膜を有する第 1 表の合金 1 と 5 の腐食度を示すが、この表から明らかのように、500Å 以上の  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を有する試料は耐食性にすぐれており、 $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$  は約 100Å で、すでに  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  を上回る耐食性を有することが明らかである。すなわち合金 1 は、素材 (皮膜のない) に比較して腐食度は低減し、耐食性は向上する。合金 5 も全く同じ結果である。

第 3 表

(単位:  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )

時間 (分)	900℃							
	合金 1				合金 5			
	-10°	-25°	-30°	-40°	-10°	-25°	-30°	-40°
10	19.1	295	70.7	749	108	34	57	805
60	2.5	25	56.7	765	9.6	2.6	34	754
130	—	0	—	—	—	—	—	—
300	—	0	25	—	—	—	—	—

未処理材 : 77.6 (合金 1)

85.0 (17Cr-Fe 合金)

(18)

## 実施例 2

実施例 1 と同じ方法で、合金 1 の耐食性におよぼす Cu および Ni の効果を調べた。試料は合金 3 および 4 (第 1 表) である。第 4 表に皮膜の生成条件と皮膜の組成・構造を示す。第 5 表はその腐食度である。比較のために、合金 1 の結果を併記した。第 4 および 5 表から明らかなように、Cu および Ni の添加は表面皮膜の組成・構造には大きな変化をあたえないが、皮膜の成長を助長し、その結果、腐食度を低減し、耐食性を向上する。

$\text{MnCr}_2\text{O}_4$  または  $\text{MnSiO}_3$  を含む  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  の皮膜厚さを約  $600 \text{ \AA}$  に一定にした時の耐硫酸腐食性におよぼす Ni, Cu および Cu+Ni の効果は第 6 表に示すとおりである。Ni, Cu および Cu+Ni の添加は皮膜の厚さが一定では、それぞれを添加することにより、より一層の耐食性向上効果を増進することが知られる。

第 5 表  
(単位:  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ )

試料	如測温度 d.p.	800°C × 10 分		
		-25°	-36°	-47°
合金 1		37.2	59.4	67.0
合金 3		47.9	62.6	-
合金 4		26.6	26.6	-

(21)

未処理:  $77.6 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 

第 4 表

試料	温度 d.p.	800°C × 10 分		
		-25°	-36°	-47°
合金 1		$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot ((\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3)$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{MnSiO}_3$	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ*		452 Å	214 Å	-
合金 3		$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot ((\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3)$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{MnSiO}_3$	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ*		584 Å	289 Å	-
合金 4		$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot ((\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3)$ $\text{SiO}_2$	$\text{MnCr}_2\text{O}_4$ $\text{MnSiO}_3$	Cr-Si-O 化合物
皮膜厚さ*		1086 Å	509 Å	-

注 \* 数値は皮膜の全量を示す。  
\*\* 主組成を示す。

(20)

第 6 表

鋼種	化学組成(%)				耐食性		備考
	Cr	Mo	Ni	Cu	DIN50018 試験結果	SUS4304 浸漬結果( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	
1 SUS434	165	0.98	-	-	△	478	比較材
2 Ni 添加	170	0.99	0.12	-	△	470	
3 "	167	0.99	0.60	-	○	450	
4 "	170	0.97	0.88	-	○	435	
5 Cu 添加	170	1.00	-	0.13	△	469	
6 "	170	0.99	-	0.25	○	330	
7 "	169	0.99	-	0.51	◎	120	
8 Cu+Ni 添加	168	0.97	0.30	0.14	△	286	
9 "	171	0.98	0.31	0.30	◎	121	
10 "	168	0.99	0.53	0.49	◎	110	

注\*: △は SUS434 (合金 1, 第 1 表) の腐食度を基準とし、これと同等のものを△、ややすぐれているものを○、著しくすぐれているものを◎で表示する。

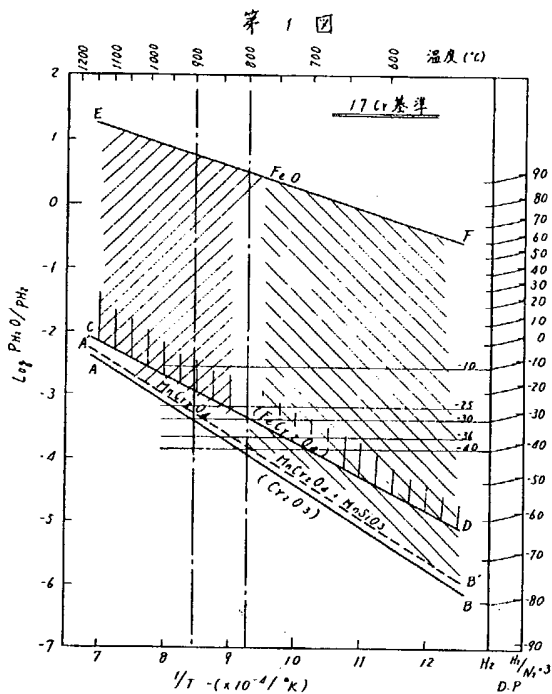
(22)

## 4. 図面の簡単な説明

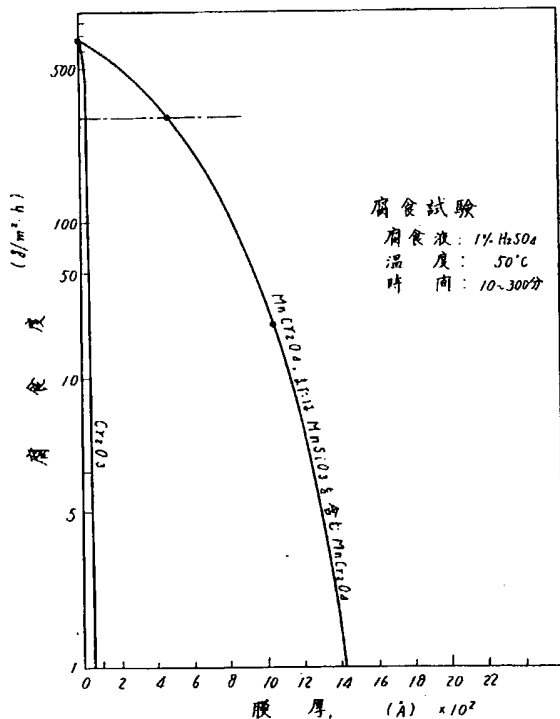
第1図は17Crを基準とした合金の表面皮膜の組成によらず露点(酸素ポテンシャル)と温度の影響を示す図、第2図は表面皮膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ )の膜厚と腐食度との関係を示す図、第3図はフェライトステンレス鋼の耐食性によらずCu, Ni量の影響を示す図、第4図は酸化皮膜の成長によらずCu, Niの影響を示す図である。

特許出願人 新日本製鐵株式会社  
代理人 大 関 和 夫

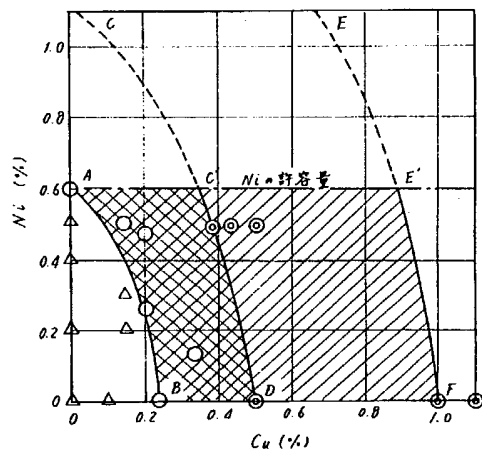
(23)



第2図



第3図



第 4 図

